

Removal of spinning solvents from soln. spun fibres - by extn. with a second solvent e.g. mono- and di-alkyl ether(s) of polyalkylene polyglycol(s)

Patent Assignee: ALLIED-SIGNAL INC

Inventors: BERENBAUM M B; BOSE A; HACKER S M; IZOD T P; LITT M H

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
WO 9312276	A1	19930624	WO 92US10571	A	19921209	199326	B
US 5230854	A	19930727	US 91803883	A	19911209	199331	
EP 616651	A1	19940928	WO 92US10571	A	19921209	199437	
			EP 93900966	A	19921209		
JP 7501859	W	19950223	WO 92US10571	A	19921209	199517	
			JP 93511016	A	19921209		
JP 3166858	B2	20010514	WO 92US10571	A	19921209	200129	
			JP 93511016	A	19921209		

Priority Applications (Number Kind Date): US 91803883 A (19911209); US 91803860 A (19911209)

Cited Patents: DE 1052057; EP 62789 ; EP 64167 ; GB 1214540; US 4334102

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
WO 9312276	A1	E	50	D01F-013/04	
Designated States (National): JP					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
US 5230854	A		11	D01F-013/04	
EP 616651	A1	E		D01F-013/04	Based on patent WO 9312276
Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE					

JP 7501859	W		11	D01F-013/04	Based on patent WO 9312276
JP 3166858	B2		15	D01F-013/04	Previous Publ. patent JP 7501859
					Based on patent WO 9312276

Abstract:

WO 9312276 A

A process for extracting a first spinning solvent from a soln. spun fibre comprises: (a) extracting a continuous length of fibre contg. a first spinning solvent with a second extraction solvent for sufficient time to form a soln. of the extracted first spinning solvent and the second extraction solvent and a fibre contg. the second solvent, the fibre being free of the first solvent and of indefinite length, the second extraction solvent is selected from (1) a solvent in which the first spinning solvent is soluble at a first temp. T1, and insoluble at a second temp. T2, such that the second extraction solvent is capable of extracting the first spinning solvent from the fibre at T1 to form a first soln. and on subjecting the first soln. to T2, a first heterogeneous mixt. is formed comprising two distinct liq. phases, a first liq. phase comprising predominantly first spinning solvent and a second liq. phase comprising predominantly the second extraction solvent; and (2) a second extraction solvent in which the first spinning solvent is soluble, which second extraction solvent is soluble in a third extraction solvent which is immiscible in the first spinning solvent, the third extraction solvent is capable of extracting all or a portion of the second extraction solvent from the second soln. comprising the second extraction solvent and the spinning solvent to form a second heterogeneous liq. mixt. comprising two distinct phases, a third liq. phase comprising the first spinning solvent, and a fourth liq. phase comprising the second extraction solvent and the third extraction solvent.; (b) separating the first soln. or the second soln. into first and second liq. phases by subjecting the first soln. to a second temp, T2, for sufficient time to form a first heterogeneous mixt. or by extracting the second soln. with a third extraction solvent for a time sufficient to form a second heterogeneous liq. mixt.; and (c) recycling the second phase or the fourth phase to the extraction step.

USE - Useful for the removal of spinning solvents from soln. spun fibres e.g. ultra high MW linear PE fibres which are used in the fabrication of impact resistant articles.

(Dwg.0/1)

US 5230854 A

Extn. of a first spinning solvent from a soln. spun polymer, fibre comprises: (a) extracting a continuous length of fibre contg. a first spinning solvent with a second extracting solvent; (b) extracting the first soln. with a third extracting solvent, to form a heterogeneous liq. mixt. comprising two distinct liq. phases; (c) sepg. the first and second phases of (b); and (d); sepg. the second extracting solvent from the third extracting solvent; and recycling the second extracting solvent to extracting step (a) and the third extracting solvent to extracting step (b).

USE/ADVANTAGE - For extracting e.g. mineral oil from e.g. polyethylene using extn. solvent.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 9520670

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 告 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-501859

第3部門第5区分

(43) 公表日 平成7年(1995)2月23日

(51) Int.Cl.*
D 0 1 F 13/04
6/04

識別記号 庁内整理番号
7199-3B
A 7199-3B

F 1

審查請求 未請求 予備審查請求 有 (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-511016
(86) (22)出願日	平成4年(1992)12月9日
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)6月9日
(86)国際出願番号	PCT/US92/10571
(87)国際公開番号	WO93/12276
(87)国際公開日	平成5年(1993)6月24日
(31)優先権主張番号	803, 860
(32)優先日	1991年12月9日
(33)優先権主張国	米国(US)
(31)優先権主張番号	803, 883
(32)優先日	1991年12月9日
(33)優先権主張国	米国(US)

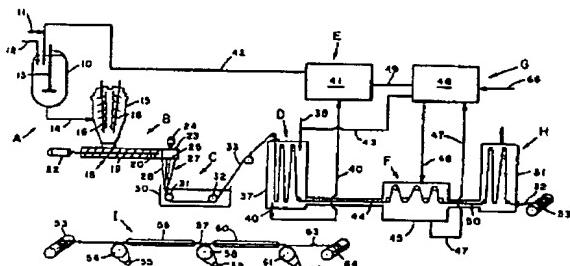
(71)出願人 アライドーシグナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニュージャージー州07962
モーリス・カウンティ、モーリス・タウンシップ、コロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー（番地なし）
(72)発明者 アイソット、トマス・ビー
アメリカ合衆国ニュージャージー州07920、
バスキング・リッジ、ピクトリア・ドライブ 112
(74)代理人 美理士、湯浦、共三（外6名）

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 紡出纖維から紡糸溶媒を除去する方法

(57)【要約】

本発明は、ポリエーテルのような抽出溶媒を使用する抽出により溶液紡糸繊維から紡糸溶媒を除去する方法に関する。



特表平7-501859 (2)

請求の範囲

- 次の工程を含んでなる浴液防糸織維から第1防糸浴液を抽出する方法:
 - 第1の防糸浴液を含有する連続した長さの織維を第2の抽出浴液によって十分な接触時間抽出して、前記抽出された第1防糸浴液と前記第2抽出浴液の浴液および前記第2抽出浴液を含有する、前記第1浴液を含まないかまたは実質的に含まない実質的に無限の長さの織維を形成させる工程;ここで第2抽出浴液は:

(i) 前記第1防糸浴液が第1の温度T₁で可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして第2の温度T₂で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため前記第2抽出浴液は前記第1温度T₁で前記織維から前記第1防糸浴液を抽出して前記第1防糸浴液と前記第2抽出浴液からなる第1の浴液を形成することができ、従ってまた前記第1浴液を前記第2温度T₂に付すと、2つの異なる液相、即ち主に前記第1防糸浴液からなる第1の液相と主に前記第2抽出浴液からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する第2の抽出浴液、および

(ii) 前記第1防糸浴液が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1防糸浴液に不混和性である第3の抽出浴液に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出浴液にして、その第3抽出浴液の前記第1防糸浴液中および前記第3抽出浴液中における相対的溶解度が、前記第3抽出浴液が前記第2抽出浴液と前記防糸浴液からなる第2の浴液から前記第2抽出浴液を一部または全部抽出して2つの異なる液相、即ち主に前記第1防糸浴液からなる第3の液相と主に前記第2抽出浴液と前記第3抽出浴液からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出浴液よりなる群から選ばれるものであり、

(iii) 前記第1浴液を前記の第1不均質混合物を形成させるのに十分な時間前記第2温度T₂に付することにより、または前記第2浴液を前記第3抽出浴液で前記第2不均質液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより前記第1浴液または前記第2浴液を分離させて前記第1および第2の液相となす工程、および

および前記第3抽出浴液中における相対的溶解度が、前記第3抽出浴液が前記第2抽出浴液と前記防糸浴液からなる第2の浴液から前記第2抽出浴液を一部または全部抽出して2つの異なる液相、即ち主に前記第1防糸浴液からなる第3の液相と主に前記第2抽出浴液と前記第3抽出浴液からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出浴液よりなる群から選ばれるものであり、

(iv) 前記第1浴液を前記の第1不均質混合物を形成させるのに十分な時間前記第2温度T₂に付することにより、または前記第2浴液を前記第3抽出浴液で前記の第2不均質液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより、前記第1浴液または前記第2浴液を分離させて前記第1および第2の浴液となす工程、および

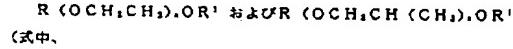
(v) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程。

3. 前記織維が、約500,000と同等またはそれ以上の分子量を有するポリエチレン織維である請求項2記載の方法。

4. 前記防糸浴液が炭化水素であり、前記第2抽出浴液がポリエーテル浴液である請求項3記載の方法。

5. 前記防糸浴液が油である請求項4記載の方法。

6. 前記ポリエーテルが次の式:



xは1~約8の整数であり、そして

RおよびR'は同一または相違する、水素または炭素数1~約4のアルキルである。)

のポリエチレングリコールエーテルおよびポリプロピレングリコールエーテルよりなる群から選ばれるポリアルキレングリコールのモノおよびジアルキルエーテルである請求項5記載の方法。

7. 次の:

(a) 前記第1防糸浴液を含有する前記織維と前記第2のポリエーテル抽出浴液とを前記第1温度T₁において、前記織維から前記防糸浴液の一部または全部

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程。

2. 織維形成分子量を有する重合体と防糸浴液の防糸浴液を形成する工程:防糸孔の上流においてゴム状ゲルが形成されるゲル化温度よりも高い防糸温度にあり、かつ防糸孔の上流および下流の両者において実質的に第1の濃度にある防糸浴液を防糸孔から押し出す工程:防糸孔に隣接し、かつその下流の浴液をゴム状ゲルが形成される温度がより低いゲル化温度まで冷却して実質的に無限の長さの浴液含有ゲルを形成させる工程:第1浴液含有ゲルを第2の揮発性浴液で十分な接触時間抽出して前記ゲルが第1浴液を実質的に含まない実質的に無限の長さの第2浴液含有織維状構造物を形成する工程:第2浴液含有織維状構造物を乾燥して第1および第2の浴液を含まない実質的に無限の長さのキセロゲルを形成する工程:および前記の第1浴液含有ゲル、第2浴液含有織維状構造物、およびキセロゲルの少なくとも1つを伸長する工程を含んでなる重合体織維の浴液防糸法において、次の工程を含むことを改良点とする改良された方法:

(a) 第1の防糸浴液を含有する連続した長さの織維を第2の抽出浴液によって十分な接触時間抽出して、抽出された第1防糸浴液と前記第2抽出浴液の浴液と前記第2抽出浴液を含有する、前記第1浴液を含まないかまたは実質的に含まない、実質的に無限の長さの織維を形成する工程、ここで前記第2抽出浴液は次の:

(i) 前記第1防糸浴液が第1の温度T₁で可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして第2の温度T₂で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため前記第2抽出浴液は前記第1温度T₁で前記織維から前記第1防糸浴液を抽出して前記第1防糸浴液と前記第2抽出浴液から成る第1の浴液を形成することができ、従ってまた前記第1浴液を前記第2温度T₂に付すと、2つの異なる液相、即ち主に前記第1防糸浴液からなる第1の液相と主に前記第2抽出浴液と前記第3抽出浴液からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出浴液および

(ii) 前記第1防糸浴液が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1防糸浴液に不混和性である第3の抽出浴液に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出浴液にして、その第2抽出浴液の前記第1防糸浴液中お

を抽出するに十分な時間の間接触させて、前記第2浴液を含有する領域の長さの織維および前記の抽出された第1防糸浴液の前記第2抽出浴液中浴液を形成する工程、ただし、前記第2抽出浴液は、前記第1防糸浴液が前記第1温度T₁において前記第2抽出浴液中に可溶であるかまたは実質的に可溶であり、かつ前記第2温度T₂において前記第2抽出浴液に不溶であるかまたは実質的に不溶であるように選ばれる、

(b) 前記浴液から前記織維を分離する工程、

(c) 前記防糸浴液と前記ポリエーテル抽出浴液との前記浴液を前記第2温度T₂に付して、2つの異なる液相、即ち主に前記第1防糸浴液からなる第1の液相と主に前記第2ポリエーテル抽出浴液からなる第2の液相からなる不均質な液体混合物を形成させる工程、

(d) 前記第1と第2の液相を分離する工程、および

(e) 前記第2液相を前記接触工程(a)に再循環させる工程を含んでなる請求項8記載の方法。

8. 前記ポリアルキレングリコールのモノおよびジアルキルエーテルが、テトラエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジエチレングリコールモノブチルエーテルよりなる群から選ばれる請求項7記載の方法。

9. 次の:

(a) 第1の防糸浴液を含有する連続した長さの織維をポリエーテル系第2抽出浴液により、前記第2抽出浴液を含有する前記第1防糸浴液、および前記の抽出された第1防糸浴液と前記第2抽出浴液を含まないかまたは実質的に含まない織維状構造物を形成するのに十分な時間抽出する工程、ただし、前記第2抽出浴液は、前記第1防糸浴液が前記第2抽出浴液に可溶であるかまたは実質的に可溶であり、かつ前記防糸浴液に非混和性である第3の抽出浴液に可溶であり、前記第2抽出浴液の前記第1防糸浴液および前記第3抽出浴液中における相対的溶解度が、前記第3抽出浴液が前記第2抽出浴液と前記防糸浴液の第1浴液から前記第2抽出浴液の一部又は全部を抽出することができるようなものとなるよう選ばれる、

明細書

抽出織維から妨糸溶液を除去する方法

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、溶液妨糸織維から妨糸溶液を除去する方法に関する。より詳しくは、本発明は、溶液を凝固液、すなわちケル化液中に筋糸する、溶液妨糸織維から妨糸溶液を抽出する方法に関する。

2. 従来の技術

ケル筋糸法および溶液筋糸法による織維の製法は公知である。例えば、米国特許第4,413,110号、同第4,455,273号、同第4,536,536号、同第4,551,296号、同第4,440,711号、同第4,713,290号、同第4,883,628号、同第4,771,618号、同第2,509,279号および同第4,334,102号明細書、*Polymer Bulletin* 第1巻、879~880頁(1979)、*Polymer* 2584~90頁(1980)、*Polymer Bull.* 第2巻、775~83頁(1980)、*Soc. Chem. Ind. London Monograph* 第80号、188~207頁(1968)、*Applied Polymer Symposia* 第6号、108~49頁(1967)、西ドイツ特許公開第3004609号(1980年8月21日)、英國特許出願第2,051,667号(1981年2月21日)、*Polymer Bulletin* 第1巻、879~880頁(1979)および第2巻、775~83頁(1980)、および*Polymer* 2584~90頁(1980)を参照されたい。

発明の概要

本発明の一態様は、次の：

(a) 第1の妨糸溶液を含有する連続した長さの織維を第2の油山溶液によって十分な接触時間抽出して、前記抽出された第1妨糸溶液と前記第2抽出溶液の溶液及び前記第2抽出溶液を含有する、前記第1溶液を含まないかまたは実質的に含まず、そして実質的に無限の長さの織維を形成させる工程：

ここで第2抽出溶液は：

(i) 前記第1妨糸溶液が第1の温度T₁で可溶であるかまたは実質的に可

溶であり、そして第2の温度T₂で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため、前記第2抽出溶液は前記第1温度T₁で前記織維から前記第1妨糸溶液を抽出して前記第1妨糸溶液と前記第2抽出溶液から成る第1の溶液を形成することができ、従ってまた前記第1溶液を前記第2温度T₂に付すと、2つの異なる液相、即ち主に前記第1妨糸溶液からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶液からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する、第2の抽出溶液、および

(ii) 前記第1妨糸溶液が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1妨糸溶液に不溶性である第3の抽出溶液に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出溶液にして、その第2抽出溶液の前記第1妨糸溶液中および前記第3抽出溶液中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶液が前記第2抽出溶液と前記第1妨糸溶液からなる第2の溶液から成る第1の液相と主に前記第2抽出溶液からなる第3の液相と前記第3抽出溶液からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出溶液、

よりなる群から選ばれるものであり、

(b) 前記第1溶液を前記の第1不均質混合物を形成させるのに十分な時間前記第2温度T₂に付することにより、または前記第2溶液を前記第3抽出溶液で前記の第2不均質液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより前記第1溶液または前記第2溶液を分離させて前記第1および第2の液相とせず工程、および

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程を含んでなる、織維から物質を抽出する方法に関する。

本発明のもう1つの態様は、織維形成性分子量を有する重合体の第1の妨糸溶液における溶液を形成する工程、妨糸孔の上流においてゴム状ゲルが生成する温度よりも高い妨糸温度にあり、かつ妨糸孔の上流および下流の両者において実質的に第1の温度にあらる前記溶液を妨糸孔から押し出す工程、妨糸孔に隣接し、かつその下流の溶液をゴム状ゲルが形成される温度より低い第2の温度まで冷却して、実質的に無限の長さの第1溶液含有ゲルを形成させる工程、前記第1溶液

含有ゲルを第2の溶液でその第2溶液を含有する前記第1溶液を実質的に含まない実質的に無限の長さの織維状構造物を形成させるのに十分な接触時間抽出する工程、前記第2溶液含有織維状構造物を乾燥して前記の第1および第2溶液を含まない実質的に無限の長さのキセロゲルを生成する工程、および前記の第1溶液含有ゲル、第2溶液含有織維状構造物およびキセロゲルの少なくとも1つを延伸する工程を含んでなるゲル筋糸法において、次の：

(a) 第1の妨糸溶液を含有する連続した長さの織維を第2の抽出溶液によって十分な接触時間抽出して、抽出された第1妨糸溶液の前記第2抽出溶液中溶液と前記第2抽出溶液を含有する、前記第1溶液を含まないかまたは実質的に含まない、実質的に無限の長さの織維を形成する工程、ここで前記第2抽出溶液は次の：

(i) 前記第1妨糸溶液が第1の温度T₁で可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして第2の温度T₂で不溶であるかまたは実質的に不溶であり、そのため前記第2抽出溶液は前記第1温度T₁で前記織維から前記第1妨糸溶液を抽出して前記第1妨糸溶液と前記第2抽出溶液からなる第1の溶液を形成することができ、従ってまた前記第1溶液を前記第2温度T₂に付すと、2つの異なる液相、即ち主に前記第1妨糸溶液からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶液からなる第2の液相からなる第1の不均質な混合物を形成する、第2の抽出溶液、および

(ii) 前記第1妨糸溶液が可溶であるかまたは実質的に可溶であり、そして前記第1妨糸溶液に不溶性である第3の抽出溶液に可溶であるかまたは実質的に可溶である第2の抽出溶液にして、その第2抽出溶液の前記第1妨糸溶液中および前記第3抽出溶液中における相対的溶解度が、前記第3抽出溶液が前記第2抽出溶液と前記第1妨糸溶液からなる第2の溶液からなる第1の液相と主に前記第2抽出溶液からなる第3の液相と前記第3抽出溶液からなる第4の液相からなる第2の不均質な液体混合物を形成する前記第2抽出溶液、

よりなる群から選ばれるものであり、

(b) 前記第1溶液を前記の第1不均質混合物を形成させるのに十分な時間

特表平7-501859 (4)

前記第2温度T₁に付することにより、または前記第2溶媒を前記第3抽出溶媒で前記の第2不均質液体混合物を形成させるのに十分な時間抽出することにより、前記第1溶媒または前記第2溶媒を分離させて前記第1および第2の液相となす工程、および

(c) 前記第2液相または前記第4液相を前記抽出工程に再循環させる工程を含むことを改善点とする改善された前記ゲル紡糸法に属する。

図面の簡単な説明

本発明は、本発明の次の詳細な説明および本発明の好ましい実施態様の略図である添付の図面を参照するととき、より完全に理解されそして別の利点が明らかになるであろう。

発明の詳細な説明

最も広い面において、本発明は、重合体の紡糸浴媒中溶液から紡糸された織維からその紡糸浴媒を抽出する方法に関する。この方法においては、第1の紡糸浴媒を含有する連続した長さの織維は、織維の前記重合体に対して非溶媒である第2の抽出浴媒と接触せしめられて2種類の浴媒の混合物または溶液を形成する。本明細書中に使用されている織維とは張き寸法が巾および厚さの寸法よりも著しく大きい伸長体のことである。したがって、織なる用語は、規則的なまたは不規則な断面を有するヤーン、糸条、フィラメント、マルチフィラメントとモノフィラメントの両方、多並フィラメントを含有するヤーンの糸条、テープ、リボン、細長片などを包含する。本明細書中に使用されている「浴媒」は、加工条件下で液体であって、浴媒紡糸組からその紡糸液を任意の方法で抽出または除去できる流体を意味する。

織組を含有する紡糸物と抽山浴媒を接触させる手段は臨界的でなく、任意の慣例的な抽山手段が使用できる。例えば、抽山浴媒と織組は、向流技術または並流技術により接触させることができる。本発明の好ましい実施態様において、抽出浴媒および紡糸浴媒を含有する織組は、米国特許第4,771,816号明細書の装置および方法を使用して接触させられる。

抽山浴媒と紡糸浴媒を含有する織組は、織組から紡糸浴媒の全てまたは実質的に全てを抽出して第2の抽出浴媒でその紡糸浴媒を置換えるのに十分な時間接

触させられる。一般に、抽出後の織組中に残留する紡糸浴媒の残存量は、織組のせいぜい約1.5重量%である。より好ましくは、残留紡糸浴媒の量は織組の約5重量%以下であり、そして量も好ましくは約1.5重量%以下である。

抽出時間は広く変化してもよくて所望量の紡糸浴媒が抽出されるようなものである。抽出時間は、例えば抽出温度、抽出浴媒中の紡糸浴媒の溶解度などのような多段の因子に依存する。普通は、抽出時間は数分または秒から数時間または日まで変化する。好ましい抽出時間は約30秒～約24時間であり、より好ましい抽出時間は約30秒～約30分であり、そして最も好ましい抽出時間は約30秒～約1分である。

有用な抽出温度は多数の因子、特に所定の温度での抽出浴媒中の紡糸浴媒の溶解度に依存して広く変化する。好ましくは、抽出工程は周囲温度、すなわち約20°C～約30°Cで行なわれる。

接触の数は広く変化してもよく、そして第1の紡糸浴媒と第2の抽出浴媒の接触温度での相互の溶解度に可成りの程度まで依存する。例えば、相互溶解度と織組の多孔度が高くて織組中に含有されている紡糸浴媒の量が低い場合には、所望量の紡糸浴媒は非常に低い1接触サイクルで除去できる。しかしながら、他方相互溶解度と織組の多孔度が低くて織組中の紡糸浴媒の量が高い場合には、織組から所望量の紡糸浴媒を抽出するためには1接触サイクル以上が必要とされる。一般に、接触時間およびサイクルは、織組中に残留する残留紡糸浴媒が所望量にある好ましくは織組の約5重量%よりも多くない、そして最も好ましくは織組の約1.5重量%よりも多くないように選ばれる。

第2の抽出浴媒は、それが紡糸浴媒に対する浴媒であって、織組から所望量の紡糸浴媒を、好ましくは織組から全てのまたは実質的に全ての紡糸浴媒を抽出できるという条件で広く変化してもよい。第1の抽山浴媒はまた好ましくは第1の紡糸浴媒がリサイクルするために抽出浴媒から分離できるようなものである。本発明の好ましい実施態様において、第2の抽出浴媒は温度において紡糸浴媒に対する浴媒であって、紡糸浴媒に不溶である第3の抽山浴媒に可溶であり、そして前記紡糸浴媒および前記第3の抽出浴媒中に相対的な溶解度を有し、ここで前記第3の抽山浴媒は紡糸浴媒および第2の抽出浴媒を含んでなる浴媒から第2の

抽出浴媒を抽出できるものである。本発明のこの好ましい実施態様において、紡糸および第3の抽出浴媒は浴媒抽出により分離できる。

本発明の別の好ましい実施態様において、第2の抽出浴媒は第1の温度T₁において第1の紡糸浴媒に対する浴媒であり、第2の温度T₂において第1の紡糸浴媒に対する非溶媒であり、第1の温度T₁および第2の温度T₂の両方にいて織組を形成する重合体に対する非溶媒であり、760 mmHgにて抽出工程の遂行に使用される最高温度よりも高い沸点を有する。本発明のこの実施態様において、第2の抽出および第1の紡糸浴媒は、紡糸および抽出浴媒溶液の温度を変化させることにより分離することができる。

所望の特性を有する抽出浴媒は、溶解度および沸点の研究の使用によって同定することができる。抽出浴媒は、紡糸浴媒に最も重大な程度まで依存するであろう。紡糸浴媒は織組を形成する重合体に依存して変化するであろう。例えば、織組がポリヒニルアルコールから形成される場合には、紡糸浴媒は、好ましくは、約150～300°Cの沸点(101 kPaにて)を有する炭化水素ポリオールおよびアルキレンエーテルポリオールのような脂肪族および芳香族アルコールである。そのような浴媒としては、エチレンクリコール、クリセリン、プロピレンクリコール、グリセロール、ジェチレンクリコールおよびトリメチレンクリコールが挙げられる。織組がポリアクリロニトリルから形成される場合には、有用な紡糸浴媒としては、ジメチルスルホキシド、ジメチルカルムアミドなどが挙げられる。同様に、織組を形成する重合体がポリエチレン、ポリプロピレンおよびエチレンとプロピレンの共重合体のようなポリオレフィンである場合は、紡糸浴媒は好ましくは、醸油、バラフィン油、デカリン、ポリエチレンワックスおよびそれらの配合物のような脂肪族および芳香族炭化水素である。これらの場合には、所望の特性を有する有用な抽出浴媒は、いつもの手順の温度/溶解度の研究によって同定してもよい。例えば、織組がポリオレフィン、好ましくはポリエチレンから形成されそして紡糸浴媒が炭化水素好ましくは醸油、バラフィン油またはデカリンである本発明の好ましい実施態様においては、抽出浴媒は好ましくは、ジェチレンクリコールモノブチルエーテルおよびジェチレンクリコールモノブロピルエーテルのようなポリエーテル浴媒である。

本質的な沸点および溶解度特性に加えて、本発明の好ましい実施態様に使用するための抽出浴媒はまた約87.8°Cと等しいかまたは高い引火点(開放式)、約190°Cと等しいかまたは高い760 mmHgにての沸点、約0.4 mmHgと等しいかまたは低い25°Cでの蒸気圧および浴媒構造中の無機素原子を示す。

より好ましい抽出浴媒はポリエーテル浴媒である。有用なポリエーテル浴媒は、米国特許第3,737,392号明細書に記載されている。

好ましいポリエーテル浴媒は、炭素数1～約5のアルキル基(特にメチルおよびエチル)および炭素数2～約8のアルキレン基(特にエチレン)を有するポリアルキレンクリコールおよび炭素数2～約8のアルキレン部分を有するポリアルキレンクリコールのモノアルキルエーテルまたはジアルキルエーテルである。そのような好ましい浴媒の実例は、ポリプロピレンクリコール(約425～約1200の分子量)、テトラエチレンクリコールジメチルエーテル(テトラグライム)、トリエチレンクリコールジメチルエーテル(トリグライム)、ジェチレンクリコールジメチルエーテル(ジグライム)、ジェチレンクリコールモノブチルエーテル、ジェチレンクリコールモノエチルエーテル、トリプロピレンクリコール、ジエチレンクリコールモノメチルエーテル、ジエチレンクリコールジビニルエーテル、ジエチレンクリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレンクリコールジブチルエーテル、ジエチレンクリコールモノブロピルエーテル、トリエチレンクリコール、テトラエチレンクリコール、ジエチレンクリコールtert-ブチルメチルエーテル、ジエチレンクリコールジエチルエーテル、およびプロピレンクリコールモノメチルエーテルである。

ポリエーテル浴媒の好ましい時は、次の式:

R-(OCH₂CH₂)_xOR' および R-(OCH₂CH₂)_xOR'
(式中、xは1～約8の整数であり、RおよびR'は同一または相連していて水素または炭素数1～約4のアルキルである)のポリエチレンクリコールエーテルおよびポリプロピレンクリコールエーテル、およびそのようなクリコールエーテルの混合物である。より好ましいポリエーテル浴媒は、式:

R-(OCH₂CH₂)_xOR'

(式中、xは約2～約5の整数であり、RおよびR'は同一または相連しており

特表平7-501859 (5)

そして好ましくはRとR'の少なくとも1つは水素以外であるという条件で水素、メチル、エチル、プロピルまたはブチルである)のポリエチレンクリコールエーテルである。最も好ましい溶媒はテトラエチレンクリコールジメチルエーテル、トリエチレンクリコールジメチルエーテル、ジエチレンクリコールモノブチルエーテルおよびジエチレンクリコールモノブロピルエーテルであり、ジエチレンクリコールモノブチルエーテルとジエチレンクリコールモノブロピルエーテルがえり抜きの溶媒である。

有用な好ましいポリエーテル溶媒は、ブロピレンオキシド、エチレンオキシドおよびブロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物の脱触媒重合のような従来の方法により製造される。そのような溶媒はまた商業化から得ることもできる。例えば、そのような材料は、商標PluracolポリエチレンクリコールE 200、E 30、E 400およびE 800並びにPluracolポリブロピレンクリコールP 410のもとにLyndotte Corporation から、および商標Polyglycol P 400のもとにDow Corporation から得ることができる。また、グリコールエーテルは、例えばEKTASOLV DPおよびEKTASOLV DBをイーストマンコダック社から、例えばButyl CARBITOLをユニオンカーバイド社から、そして例えばジエチレンクリコールDBおよびジエチレンクリコールHBをOxy Chemから得ることができ、Tetraglycold Ferro Corp から得ることができる。

繊維のための重合体は広く変化させてもよく、唯一の必要条件は、重合体が紡糸溶媒に可溶であって抽出溶媒に不溶であることである。有用な重合体の実例は、ポリアミドおよびポリメタフェニレンソフタルアミド、ポリp-フェニレンテレフタルアミド、30%ヘキサメチレンジアンモニウムイソフタレートと70%ヘキサメチレンジアンモニウムアジベートのコポリアミド、30%ビスアミドシクロヘキシルメチレン、テレフタル酸およびカブロラクタムのコポリアミドのようなそれらの共重合体、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン6 6)、ポリ6-アミノヘキサン酸(ナイロン6)、ポリ1-アミノウンデカシル酸(ナイロン11)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン8, 10)など; ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸のようなど、 β -不飽和オレフィンの組合により生成された重合体および共重合体、例えばポリエチレン

およびポリプロピレンのようガリオレフィン、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合体; およびポリアセレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリ1、4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレートのようなポリエスチルである。好ましい重合体は、ポリアミドおよびポリオレフィン、特にポリプロピレンおよびポリエチレンのようなど、 β -不飽和单量体の重合体、ポリビニルアルコールおよびポリアクリロニトリルである。

ポリエチレンはえり抜きの重合体である。本明細書中に使用されるとき、用語“ポリエチレン”は、少量の連鎖分岐または100主炭素原子当り5氷点単位を超えない共重合体を含有してもよい、そしてまたそれらと混合された50重量%を超えないアルケン-1-重合体、特に低密度ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブチレン、主單量体としてモノオレフィンを含有する共重合体、酸化ポリオレフィン、グラフトポリオレフィン共重合体およびポリオキシメチレンのような1種類またはそれ以上の添加物、または文献により普通に混入されている酸化防止剤、潤滑剤、紫外線遮蔽剤、着色剤などの低分子量添加剤を含有してもよい主に線状ポリエチレン材料を意味する。

重合体は織維形成性分子量のものである。さまざまな織維形成性重合体に対するそのような分子量はこの技術分野において良く知られており、詳細に記述しない。例えば、好ましいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルおよびポリビニルアルコールの場合には、適当な重合体は、少なくとも約150,000、好ましくは少なくとも約1,000,000、より好ましくは約1,000,000~約5,000,000そして最も好ましくは約2,000,000~約5,000,000の分子量を有するものである。

本発明に使用するための溶媒合有機椎は、ゲルまたは溶液纺丝技術により選別的に製造することができる。そのような手順の実例は米国特許第4,457,985号明細書、同第4,536,538号明細書、同第4,551,296号明細書、同第4,400,771号明細書、同第4,713,290号明細書および同第4,883,828号明細書の紡糸方法により形成された繊維が好ましい。

これらの好ましい方法において、適当な重合体は適当な非溶性溶媒中に普通は溶液の約5~約15重量%、好ましくは溶液の約4~約10重量%の量で溶解される。

紡糸溶媒を含有する繊維は、穴の上流および下流で実質的に同温度で穴の上流の第1の温度よりも低くない温度で紡糸穴から押出され、そしてゴム状のゲルが生成される温度以下の第2の温度まで穴の焼接および下流で溶液を冷却され、突質的に不定の長さの紡糸溶媒を含有するゲルを生成する。

第1の溶媒は、加工条件下で比較的の非溶性であるべきである。このことは、穴(タイ)の上流および初めから終りまでの溶媒の本質的に一定の濃度を維持するために、そして第1の溶媒を含有するゲル繊維またはフィルムの液体含量の不均一性を防止するために必要である。好ましくは、第1の溶媒の蒸気圧は180で、すなわち第1の温度で80kPa(大気圧の5分の4)よりも大きくあるべきではない。例えばポリエチレン、ポリアクリロニトリルおよびポリビニルアルコールのよう有用な重合体のための適当な第1の紡糸溶媒は、上記してある。例えば、ポリビニルアルコールのための有用な紡糸溶媒としては、所望の不溶性および重合体に対する溶解度の指標または芳香族アルコール、例えばエチレンクリコール、ブロピレンクリコール、グリセロール、ジエチレンクリコールおよびトリメチレンクリコールのよう、約150°C~約300°Cの沸点(101kPaにて)を有する脱水素ポリオールおよびアルキレンエーテルポリオールが挙げられる。ポリエチレンのようポリオレフィンのための適当な紡糸溶媒は、デカリン、石油、ポリエチレンワックスおよびそれらの混合物のような脱水素である。溶媒は好ましくは酯油である。重合体は、好ましくは比較的狭い範囲、例えば2~15重量%、好ましくは4~10重量%から選ばれる第1の温度で第1の溶媒中に存在してもよい。しかしながら、いったん選ばれると、温度はダイ

に隔離してまたはもしそうでなければ、第2の温度まで冷却するのに先立って変化させるべきでない。過度はまた時間にわたり(すなわち、繊維またはフィルムの長さ)適当に一定のままであるべきである。

紡糸溶媒の温度は、第1の溶媒中に重合体の完全な溶解を達成するために選ばれる。紡糸溶媒の温度は溶液が生成されるところとタイの面の間の任意の点で好ましくは最低温度であり、そして第1の温度の溶媒中の重合体に対するゲル化温度よりも高くなければならない。5~1.5%濃度の鉛油中のポリエチレンに対し、ゲル化温度はおよそ約100~約130°Cである。それゆえ、この溶媒中のポリエチレンに対する好ましい紡糸温度は、約180~約250°Cであり、好ましくは約200~約240°Cである。同様に約5~約15%濃度のクリセリン中のポリビニルアルコールに対しては、ゲル化温度はおよそ25~約100°Cである。それゆえ、ポリビニルアルコールに対する好ましい紡糸温度は約130~約250°C、より好ましくは約170~約230°Cである。温度はダイ面の上流側のさまざまな点で紡糸温度以上に変化させてもよいが、重合体の崩壊の原因として働く過剰の温度は避けるべきである。完全な溶解性を保証するために、紡糸温度は重合体の溶解度が第1の温度を越えるところに、そして典型的に少なくとも20%以上であるところに選ばれる。ゲル化温度は、第1の溶媒・重合体系がゲルとして挙動するところ、すなわちその系が降伏点およびその後の曳引に対しある程度の安定性を有するところに選ばれる。紡糸温度からゲル化温度へ押出された重合体溶媒の冷却は、好ましくは、実質的に同じ重合体温度が重合体溶媒中に存在するようである、ゲル繊維を生成するために、十分に迅速な速度で達成される。好ましくは、押出された重合体溶媒が紡糸温度から第2の温度まで冷却される速度は、好ましくは少なくとも50°C/分である。

ゲル化温度まで急速に冷却する好ましい手段としては、エアギャップ(不活性ガスであってもよい)を通過後押し出しされた重合体溶液がその中へ落される液体を含有する急冷浴の使用が挙げられる。しかしながら、普通は、急冷浴と第1の溶媒は僅かに限定された温和性しか持っていない。例えば、紡糸溶媒が好ましくはクリセロールである好ましいポリビニルアルコールの場合には、急冷浴は好ましくはパラフィン油のような液体である。同様に、紡糸溶媒が好ましくはジメチ

特表平7-501859 (6)

ルスルホキシドである好ましいポリアクリロニトリルに対しては、適當な急冷浴媒は好ましくは水とジメチルスルホキシドの混合物のような液体である。最も好ましいポリエチレン繊維の場合には、紡糸浴媒は好ましくは炭化水素（好ましくは石油）であり、急冷液は好ましくは水である。

本発明において抽出浴媒として使用される好ましいポリエーテル浴媒は、急冷液としても機能しうる。例えば、紡糸浴媒が高温で抽出浴媒に実質的に可溶であるが低温で不溶である場合、紡糸浴媒は、紡糸浴媒がポリエーテル浴媒に非溶性である低温で、そして紡糸浴媒を急冷するため十分低い温度で浴媒と接触させることにより急冷することができる。そのあと、繊維は高温で浴媒と接触させられて紡糸浴媒を抽出してもよい。ゲルが生成するゲル化温度まで冷却する間に若干の伸長は本発明から除外されなくて、この工程の間の全体の伸長は普通は1.0:1を越えるべきでない。これらの因子の結果として、第2の温度まで冷却することによって形成されたゲル繊維は、浴媒で非常に膨張させられた過剰重合体の網状構造からなる。

円形断面の（または流れ方向に垂直な面における円軸が同じ面の最小の軸の8倍よりも大きくなり、長円形、YまたはX形の穴の別の断面）の穴が使用されるならば、両方ともゲルはゲル繊維に、キセロゲルはキセロゲル繊維にそして熱可塑性物品は繊維になるであろう。穴の直径は絶対的でないが、代表的な穴は直径（または長軸）が0.25～5mmである。流れ方向の穴の長さは、普通は穴の直徑（または他の同様の長軸）の少なくとも1.0倍、好ましくは1.5倍、そして最も好ましくは直径（または他の同様の長軸）の少なくとも2.0倍であるべきである。

長方形の断面の穴が使用されるならば、両方のゲルはゲルフィルムに、キセロゲルはキセロゲルフィルムにそして熱可塑性物品はフィルムになるであろう。穴の山と高さは理想的でなく、代表的な穴は山（フィルムの山に対応する）が約2.5mm～約2mmであり、高さ（フィルムの厚さに対応する）が約0.25～約5mmである。穴の深さ（流れ方向の）は普通は穴の高さの少なくとも1.0倍、好ましくは高さの少なくとも1.5倍、より好ましくは高さの少なくとも約2.0倍であるべきである。

抽出工程は、紡糸浴媒が抽出浴媒に可溶性である第1の温度で行なわれる。紡

糸浴媒が抽出浴媒に可溶性である程度は広く変化してもよく、唯一の必要条件は浴媒度が紡糸浴媒が第1の温度で所望の程度まで繊維から抽出されるようなものである。使用される第1の温度は、紡糸浴媒と抽出浴媒の選択に依存して広く変化するであろう。例えば、紡糸浴媒が石油のような炭化水素であって、抽出浴媒が炭素数1～5のアルキル基を有するポリアルキレングリコール、および個々のエルキレングループが約2～約6個の炭素原子を包含するアルキレン基およびポリアルキレンケリコール群のモノアルキルまたはジアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテルおよびジエチレングリコールモノブロピルエーテルであるとき、第1の温度は好ましくは約55～約100°C、より好ましくは約65～約100°C、そして最も好ましくは約75～約100°Cである。

紡糸浴媒が所望の程度（好ましくは繊維の約1.5重量%以下、より好ましくは約5.0重量%以下、そして最も好ましくは約1.5重量%以下）まで抽出された後、抽出浴媒が十分に揮発性であるならば、抽出繊維は従来の乾燥技術を使用して乾燥される。しかしながら、抽出浴媒が十分に揮発性でないならば、繊維は抽出浴媒よりもより揮発性であって抽出浴媒と混和できる洗浄浴媒で抽出されてもよい。洗浄は、ゲル中の抽出浴媒をより揮発性の洗浄浴媒で置換する。適當な洗浄浴媒としては水、メタノールおよびエタノールのような低分子量アルコール、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジオキサン、およびテトラヒドロフランのような低分子量エーテル、およびアセトントンおよびメチルエチルケトンのようなケトンが挙げられる。好ましいポリエーテル浴媒について、水は主として便宜のために好ましい洗浄浴媒である。

いたん沈澱または抽出浴媒を含有する繊維構造が形成されると、それは次いで洗浄または山川浴媒が実質的に無傷の固体の固体網状構造を形成せながら除去される条件下に乾燥される。シリカゲルに対する類似により、得られた材料は、ガス（例えば、空氣のような不活性によりまたは空気により）により置換された液体を持つ、湿润ケルの固体マトリックスに対応する固体マトリックスを意味する“キセロゲル”と本明細書中で呼ばれる。単語“キセロゲル”は、如何なる特定の型の表面積、多孔度または孔径も描くことを意図しない。

伸長は、ゲル化温度または抽出の間のまたは後と等しいかまたは低い温度まで冷却後、ゲル繊維について行なってもよい。代わりに、キセロゲル繊維の伸長が行なわれてもよく、またはゲル伸長とキセロゲル伸長の組合せが行なわれてもよい。伸長は1段で行なってもよく、または2段またはそれ以上の段で行なってもよい。第1段の伸長は室温または高温で行なってもよい。好ましくは伸長は、最後の段が1.20～1.50倍の温度で行なわれる2段またはそれ以上の段で行なわれる。最も好ましくは、伸長は最後の段が1.30～1.50倍の温度で行なわれる少なくとも2段階で行なわれる。前記の温度は、加熱管または加熱プロックまたはスチームジェットのような他の加熱手段で達成してもよい。

抽出後、第2の抽出浴媒および第1の紡糸浴媒を含有する浴槽は、好ましくは2種類の浴槽が分離されて紡糸浴媒が浴槽製造工程にリサイクルされ、そして第2の抽出浴媒が抽出工程にリサイクルされるように処理される。浴槽が第1および第2の部分に分離する方法は広く変化させてもよく、そして如何なる從来の手順も、例えば米国特許第4,334,102号明細書の手順のように使用されてもよい。本発明の好ましい一実施態様において、紡糸浴媒と第2の抽出浴媒は、第3の抽出浴槽による浴槽からの第2の抽出浴槽の浴槽抽出により分離される。例えば、第2の抽出浴槽がトリエチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、またはジエチレングリコールジメチルエーテルのようなポリエーテルである場合、第1の紡糸浴槽と第2の抽出浴槽は、第2の抽出浴槽に対する浴槽であって第1の紡糸浴槽に対する非浴槽である第3の抽出浴槽によって浴槽から第2の抽出浴槽を抽出することにより分離され、2つの浴槽、主に第1の紡糸浴槽である1つの浴槽と前記第2および第3の抽出浴槽を含んでなる浴槽である他の複数の不均質な混合物を生成する。主に第1の紡糸浴槽を含む部分（一般に、その部分の重量に基づいて少なくとも80%以上）、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、そして最も好ましくは少なくとも99%はリサイクルさせて重合体繊維紡糸浴槽を生成する。

第3の抽出浴槽として有用な液体は、それらがこの目的を提供するという条件

で広く変化させてもよい。好ましい第3の抽出浴槽は、前記第2および第3の抽出浴槽のより低い臨界浴槽温度特性、例えばジエチルカルビトールと水の温度誘起相分離を含んでいる、そしてまた第2の抽出浴槽の第1の紡糸浴槽抽出工程へのリサイクルを可能にする蒸留、抽出などもまた包含するいくつかの適當な浴槽分離技術により第2の抽出浴槽から分離できるものである。より好ましい第3の抽出浴槽は、蒸留により第2の抽出浴槽から分離できるものである。前記第3の抽出浴槽は普通は、第2の抽出浴槽の沸点よりも少なくとも約80°C、好ましくは少なくとも約110°C、より好ましくは少なくとも約150°C低い沸点を有する。そのような好ましい第3の抽出浴槽の実例は、水、エタノール、メタノールなどのアルコールである。より好ましい第3の抽出浴槽は水およびアルコールであり、そして最も好ましい第3の抽出浴槽は水である。

第2と第3の抽出浴槽の混合物は適當な分離技術（例えば、上記されたようなものの）の使用により分離され、第2の抽出浴槽中の第3の抽出浴槽の温度は、第2の抽出浴槽が第1の紡糸浴槽の抽出工程へリサイクルするのに十分な純度のものであるようである。同様に、第3の抽出浴槽中の第2の抽出浴槽の温度は、第3の抽出浴槽が第2の抽出浴槽からの第1の抽出浴槽の分離を包含する抽出工程へリサイクルするのに十分な純度のものであるようである。分離後、第2の抽出浴槽は繊維抽出工程へ直接リサイクルできるかまたは、例えばモレキュラーシープのようないくつかの乾燥剤で例えば乾燥するような更なる簡易の処理に付するリサイクルができる、第3の抽出浴槽は第2の抽出浴槽抽出工程へリサイクルできる。

本発明の別の好ましい実施態様において、第2の抽出浴槽と第1の抽出浴槽は、温度の変化により分離できる。例えば、元来2相の浴槽が相互に可溶性である第1の温度で第2の抽出浴槽と紡糸浴槽の浴槽は、浴槽が非混和性である温度まで加熱または冷却され、不均質な2相液体系を生成する。一方は主に紡糸浴槽を含んでなる第1の相であり、他の相は主に抽出浴槽を含んでなる第2の相である。一般に、各相における主な浴槽の温度は、その相の一般に少なくとも約80重量%、好ましくは少なくとも約90重量%、より好ましくは少なくとも約95重量%、そして最も好ましくは少なくとも99重量%である。

特表平7-501859 (7)

発明を限定するものとして解釈されねばならない。

実施例 1

図は、本発明の第1の実施態様を略図の形で説明するもので、この態様において延伸工程1はキセロゲル繊維に対しても乾燥工程4に統合して2段階で行なわれる。図1には、第1の混合容器10が示されており、それには少なくとも500,000、そしてしばしば少なくとも750,000の重合平均分子量を持つポリエチレンのような超高分子量化合物が供給され、またそれには供給管路12によって石油も供給される。第1混合容器10は搅拌機13を備えている。第1混合容器10内のポリエチレンと石油の溶剤時間は若干の溶解ポリエチレンと若干の比較的細かく分割されたポリエチレン粒子を含有するスラリーを生成するのに十分な時間であり、そのポリエチレン/石油スラリーは管路14で強力混合容器15へ除去される。強力混合容器15はらせん状攪拌刃16を備えている。強力混合容器15における滞留時間およびその搅拌速度はポリエチレン/石油スラリーを溶液に変換するのに十分なものである。強力混合容器15中の温度は、外部加熱、ポリエチレン/石油スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱、または上記の組合せのいずれかの故に、ポリエチレンを石油に所望の濃度(一般に溶液に対して5~10重量%のポリエチレン)完全に溶解させるべく十分高い(例えば200°C)ことが分かるであろう。強力混合容器15から溶液は、内部に制御された流速でギヤポンプとハウジング23に適度に高い圧力でポリエチレン溶液を送るために、モーター22により運転されるスクリュー20があるバレル19を持った押出装置18へ供給される。モーター24はギヤポンプ23を駆動し、そして円形、X形または長円形の、または繊維を形成することを望むときは紡糸口金の平面に比較的小さい長軸を持つさまざまな形のもののうちのいずれかのまたフィルムを形成することを望むときは、紡糸口金の平面に長い長軸を持つ長方形または他の形を行なうことができる。複数の紡糸孔を含む紡糸口金25を通して、まだ熱いポリエチレン溶液を押し出すべく設けられている。混合容器15中、押出し装置18中および紡糸口金25における溶液の温度は、全て石油中のポリエチレンに対するケル化温度(約100~130°C)を超えるように選ばれた第1の温度(例えば200°C)と同じかまたはそれ以上である。

紡糸溶媒が抽出溶媒中で可溶性である程度は広く変化してもよく、唯一の必要条件は、溶解度が紡糸溶媒と抽出溶媒が第2の温度で所望の程度に分離できるようなものであることである。任意の特定の抽出に使用される第2の温度は、紡糸溶媒と抽出溶媒の選択に依存して広く変化するものである。例えば、紡糸溶媒が石油のような炭化水素であって、抽出溶媒が炭素数1~約5のアルキル基を有しそして個々のアルキレン部分が約2~約6倍の炭素原子を含むアルキレンおよびポリアルキレンクリコール基を有するホリアルキレンクリコールのモノアルキルまたはジアルキルエーテル、例えばジエチレンクリコールモノブチルエーテルおよびジエチレンクリコールモノプロピルエーテルのとき、第2の温度は好ましくは約0~約45°C、より好ましくは約0~約30°C、そして最も好ましくは約0~約25°Cである。

約20重量%以下、好ましくは約10重量%以下、より好ましくは約5重量%以下、そして最も好ましくは約2重量%以下の抽出溶媒の相を含有する紡糸溶媒相、および好ましくは約2重量%以下の紡糸溶媒を含有する抽出溶媒相は、それぞれ溶剤生成工程および抽出工程ヘリサイクルできる。リサイクルのための所望の濃度が達成されないならば、平衡は少量(1~2%)の第3の成分(例えば水)の添加により、紡糸溶媒と抽出溶媒を含んでなる熱溶液へ移動することができる。相分離が促進される最初の濃度において、必要とされる最低の濃度水準が依然成就されないならば、さまざまな相が蒸留、溶媒抽出などのようなさまざまな他の精製手順に付されて小成分の量を所望の濃度まで減少することができる。

本発明の方法に従って製造された繊維は、従来の繊維加工技術を使用して繊維が使用される従来の目的のために使用できる。例えば、繊維が超高分子量ポリエチレンから形成された場合、そのような繊維は例えば米国特許第4,916,000号明細書、同第4,623,574号明細書、同第4,403,012号明細書、同第4,457,985号明細書、同第4,650,710号明細書、同第4,681,792号明細書、同第4,737,401号明細書、同第4,543,288号明細書、同第4,563,392号明細書および同第4,501,858号明細書に記載されたような耐衝撃性物品の製作に使用できる。

次の実施例は、本発明をより詳しく説明するために提供するものであって、本

温度は、混合容器15から押出し装置18、さらには紡糸口金25まで変化してもよいし(例えば、220°C、210°Cおよび200°C)、あるいは一定であってもよい(例えば190°C)。しかしながら、全ての点において、溶液中のポリエチレンの濃度は実質的に同じであるべきである。紡糸孔数、したがって形成される繊維の本数は臨界的でなく、部分の良い孔数は16、120、240である。

紡糸口金25から出たポリエチレン溶液は、場合によっては空素のような不活性ガスで閉じられ、充満されていてもよい、そして場合によっては冷却を促進するためにガスの流れが供給されていてもよい、エアーギャップ27を通じる。石油を含有している複数のゲル構造28は、エアーギャップ27を通過し、そしてさまざまな液体のいずれかを含有する急冷浴30に入り、エアーギャップ27と急冷浴30の両方に於いてポリエチレン/石油系が固化してゲルを生成するように石油中のポリエチレンの溶解度が比較的低い第2の温度まで繊維を冷却する。急冷浴30中の急冷液は水であるのが好ましい。エアーギャップ27中で若干の延伸が許されるが、それは約1:1以下であるのが好ましい。

急冷浴30中のローラー31と32は繊維を急冷浴を通して供給するように、好ましくは延伸がほとんどまたは全く行われないように作動する。若干の延伸がローラー31と32を超えて起こる場合、若干の石油が繊維からしみ出るが、これは急冷浴30中で最上層として収集することができる。

急冷浴30から出た冷たい第1ゲル繊維33は、抽出溶媒が管路38を通って供給されそして装置37が第3の温度T₃に維持されている。溶媒抽出装置37へ通る。抽出溶媒は、第3温度T₃では石油に対する溶媒であるが、第4温度T₄では石油に対する非溶媒であるポリエーテル系溶媒である。抽出溶媒はまた水に対する溶媒でもあるが、ポリエチレンに対しては非溶媒である。抽出溶媒は好ましくはジエチレンクリコールモノブチルエーテルである。抽出溶媒はゲル構造から石油紡糸溶媒を抽出し、繊維の直角に基づいて約1.5重量%以下の石油を含有する繊維構造物を形成する。溶媒抽出装置40には、抽出溶媒と紡糸溶媒が相互に可溶性となる第3の温度T₃にあるポリエーテル抽出溶媒と石油紡糸溶媒よりもなる溶剂が入っている。その溶剂は管路40を経由して溶媒分離器41に通

され、そこで溶液は、抽出溶媒が実質的に溶液を石油に富む相とポリエーテル抽出溶媒に富む相に分離させる第4の温度まで冷却される。紡糸溶媒相は管路42および1によって混合機10に運ばれ、他方抽出溶媒相は管路43および38を経由して溶媒抽出装置37に運ばれる。

溶媒抽出装置37から導かれる繊維構造物44は実質的に抽出溶媒と比較的少量の石油のみを含有する。繊維構造物44は真のゲル繊維33に比べて若干収縮しているだろう。繊維構造物44は次いで洗浄室45に運ばれ、そこで抽出溶媒を含有する構造物44は、構造物44から抽出溶媒を除去するために、抽出溶媒が可溶性である洗浄溶媒で洗浄される。洗浄溶媒は抽出溶媒の揮発性よりも大きい揮発性を有する(沸点が約100°C以上)。好ましい洗浄溶媒は、メタノールおよびエタノールの低分子量アルコール、および水である。好ましい洗浄溶媒は水である。構造物44は、構造物44から抽出溶媒を、抽出溶媒のものとの濃度に基づいて9.5重量%まで、好ましくは0.9重量%まで、より好ましくは0.9.8重量%まで除去するのに十分な時間洗浄される。洗浄溶媒と抽出溶媒との溶媒は管路47によって洗浄溶媒と抽出溶媒が分離される溶媒回収装置48に運ばれる。洗浄溶媒は管路48によって洗浄室45へ戻され、他方抽出溶媒は管路49によって抽出装置37に戻される。追加の抽出溶媒および洗浄溶媒は管路50によって系に導入することができる。

洗浄された繊維状構造物50は、乾燥装置51に運ばれる。乾燥装置51において、洗浄溶媒は繊維状構造物50から蒸発され、本質的に無延伸のキセロゲル繊維52を形成し、スプール53によって引き取られる。

スプール53の取り扱いよりも遅い供給速度で延伸系統を運転することを望むならば、スプール53から、または複数のそのようなスプールから、繊維は駆動されている供給ロール54および遊びロール55の上を通過して、長方形、円筒形または他の部分の良い形状であることができる第1の加熱管56中に供給される。十分な熱が、長方形、円筒形または他の部分の良い形状であることができる管58に加えられる。十分な熱が管58に加えられて繊維温度を120~140°Cにもたらす。繊維は、駆動ロール56と遊びロール55により引取られた部分に延伸された繊維57を形成するように比較的高い延伸比(例えば5:1)で延

特表平7-501859 (8)

伸される。ロール58および59から、織維は第2の加熱管60を通りて引き取られ、それより幾らか高い温度、例えば130~160°Cになるように加熱され、そして加熱管60中で所望の、例えば1.8:1のような延伸比を付与するのに十分な速度で運転されている駆動引取りロール61と遊びロール62により引き取られる。この第1の実施態様において製造された2回延伸織維63は、引取りスプール64により引き取られる。

本発明の9つのプロセス工程に関して、溶液生成工程Aは混合機13および15中で行なわれることが分かる。押出工程Bは装置18および23によって、特に紡糸口金25を通じて行なわれる。冷却工程Cはエアギャップ27と急冷浴30中で行なわれる。抽出工程Dは溶媒抽出装置37中で行なわれる。抽出溶媒と紡糸溶媒の分離工程Eは分離機41中で行なわれる。織維洗浄工程Fは洗浄室45中で行なわれる。洗浄溶媒と抽出溶媒の回収工程Gは溶媒回収装置48中で行なわれる。乾燥工程Hは乾燥装置51中で行なわれる。伸長工程Iは要素53~54中で、特に加熱管56および56中で行なわれる。しかししながら、系のさまざまな他の部分もまた、加熱管56と60の温度より実質的に低い温度でも、若干の延伸を行なうことは分かるであろう。このように、例えば、若干の延伸長(例えば2:1)が急冷浴30内で、溶媒抽出装置37内で、洗浄装置45内で、乾燥装置51内でまたは溶媒抽出装置37と乾燥装置51の間に起こりうる。

実施例 2

ゲル紡糸されたスペクトラ[®](SPECTRA[®])織維の試料(1.01228g、油約7.6%)を50gのジエチレングリコールモノブチルエーテルで、周囲的に混拌しながら50°Cで30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。織維を次いで周囲温度(23~24°C)の水(各段階共15分間)で4回すすぎ、そして真空炉中、110°Cにて15分間乾燥した。乾燥織維の重量は2.5338gであった。織維中の残留油はIR分析により0.43重量%であることが確認された。

で30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。織維を次いで周囲温度(23~24°C)の水(各段階共15分間)で4回すすぎ、そして真空炉中、110°Cにて15分間乾燥した。乾燥織維の重量は2.5338gであった。織維中の残留油はIR分析により0.43重量%であることが確認された。

実施例 4

ゲル紡糸スペクトラ[®](SPECTRA[®])織維の試料(1.01228g、油約7.6%)を50gのジエチレングリコールモノブチルエーテルで、周囲的に混拌しながら100°Cで30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。織維を次いで周囲温度(23~24°C)の水(各段階共15分間)にて4回すすぎ、そして真空炉中、110°Cにて15分間乾燥した。乾燥織維の重量は2.4337gであった。織維中の残留油はIR分析により0.00重量%であることが確認された。

実施例2~4の手順を使用して抽出をさまざまな温度のポリエーテル溶媒について行なった。残留油をIR分析により定量した。結果および工程パラメータ(すなわち、溶媒温度)を次の表1に示した。

実施例 3

ゲル紡糸スペクトラ[®]織維の試料(0.0768g、油約7.6%)を50gのジエチレングリコールモノブチルエーテルによって、周囲的に混拌しながら7.5

表 1

溶媒	温度	残留油の重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	11.3
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	7.5	1.4
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0	0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0	0
テトラグライム	5.0	48.0
テトラグライム	7.5	5.7
テトラグライム	10.0	<0.2
トリグライム	5.0	7.9
トリグライム	7.5	0.66
トリグライム	10.0	0
ジグライム	5.0	0
ポリプロピレングリコール 分子量=425	7.5	15.7
ポリプロピレングリコール 分子量=425	10.0	7.9

実施例 5

図は、本発明の一実施態様を略図の形で示すものであり、少なくとも500,000、そしてしばしば少なくとも750,000の重量平均分子量を持つポリエチレンのような高分子量化合物11が供給され、また油中も供給管路12経由で供給されている第1の混合容器10が示される。第1混合容器10は搅拌機13を備えている。第1混合容器10中のポリエチレンと油中の滞留時間は、若干の溶解ポリエチレンと若干の比較的細かく粉碎されたポリエチレン粒子を含有するスラリーを生成するのに十分なものであり、そのポリエチレン/油スラリーは管路14で強力混合容器15に除去される。強力混合容器15は、らせん状搅拌刀16を備えている。強力混合容器15中の滞留時間とその操作温度はポリエチレン/油スラリーを溶液に変換するのに十分なものである。強力混合容器15中の温度は、外部加熱、ポリエチレン/油スラリー14の加熱、強力混合により発生した熱、

または上記の組合せのいずれかの故に、ポリエチレンを油中に所望の濃度(一般に溶液に対して5~10重量%のポリエチレン)で完全に溶解させるべく十分高い(例えば、約200°C)ことは分かるであろう。強力混合容器15から、溶液は内部に射出された流速でギヤポンプとハウジング23に適度に高い圧力でポリエチレン溶液を送るために、モーター22により回転されるスクリュー20があるパレル19を持っています。押出装置18へ供給される。モーター24は、ギヤポンプ23を駆動し、そして円形、X形または異形の、または纖維を形成することを望むときは紡糸口金の平面に比較的小さい長軸を持つさまざまな形のもののうちのいずれかの、またフィルムを形成することを望むときは紡糸口金の平面に長い長軸を持つ長方形または他の形を有することができる、複数の紡糸孔を含む紡糸口金25を通して、まだ熱いポリエチレン溶液を押し出すべく設けられている。混合容器15中、押出装置18および紡糸口金25における溶液の温度は全て、油中のポリエチレンに対するゲル化温度(おおよそ約100~約130°C)を超えるように選ばれた第1の温度(例えば約200°C)と同じかまたはそれ以上である。

温度は、混合容器15から押出し装置18、さらには紡糸口金25まで変化してもよい(例えば、約220°C、約210°Cおよび約200°C)、あるいは一定であってもよい(例えば、約220°C)。しかしながら、全ての点において、溶液中のポリエチレンの濃度は実質的に同じであるのが好ましい。紡糸孔の数、したがって形成される織維の本数は世界的ではなく、紡糸孔の都合の良い数は16、120、240である。

紡糸口金25から出たポリエチレン溶液は、場合によっては空素のような不活性ガスで囲まれ、充填されてもよい、そして場合によっては冷却を促進するためにガスの流れが供給されてもよい、エアギャップ27を通過する。油を含有している粗粒のゲル織維28はエアギャップ27を通過し、そしてさまざまな液体のいずれかを含有する公冷浴30に入り、エアギャップ27と急冷浴30の両方に於いてポリエチレン/油油系が固化してゲルを生成するように油中のポリエチレンの溶解度が比較的低い第2の温度まで織維を冷却する。急冷浴30中の急冷液は水であるのが好ましい。エアギャップ27で若干の延伸が許さ

特表平7-501859 (9)

れるが、それは約10:1以下であるのが好ましい。

急冷浴30中のローラー31と32は繊維を急冷浴を通して供給するように、好ましく延伸がほとんどまたは全く行われないよう作動する。若干の延伸がローラー31と32を横断して起こる場合、若干の破壊が繊維からしづ出るが、これは急冷浴30中で最上層として収集することができる。

急冷浴30から、冷たい第1ゲル織維33は、第3の抽出浴槽が管路38を通って供給され、そして装置37内にある温度に保持されている浴槽抽出装置37へ通じる。第2の抽出浴槽は第1の紡糸浴槽の硫油に対する浴槽であるポリエーテル浴槽である。第2の抽出浴槽はまた水に対する浴槽でもあるがポリエチレンに対しては非浴槽である。第2の抽出浴槽は、好ましくは、ジエチレンゴリコールジエチレンエーテルのようなポリアルキレンゴリコールのモノアルキルまたはアルキルエーテルである。第2の抽出浴槽はゲル織維から硫油紡糸浴槽を抽出し、織維の重量に基づいて約15.0重量%以下の硫油、そしてより好ましくは織維の重量に基づいて約1.5重量%以下の硫油を含有する織維構造物、および硫油の第1紡糸浴槽とポリエーテルの第2抽出手槽からなる第1浴槽を形成する。浴槽は浴槽抽出装置41によって、浴槽が第3の抽出浴槽、好ましくは水で抽出される浴槽分離機41へ運ばれ、2つの液相、即ち紡糸浴槽から成る第1相（紡糸浴槽は第1相の重量に基づいて少なくとも約8.0%、好ましくは少なくとも約9.0%、より好ましくは少なくとも約9.5%そして最も好ましくは約9.9重量%）、および第2と第3の抽出手槽の浴槽からなる第2相からなる不均質な液体混合物を形成する。これらの非延性の相は分離され、その紡糸浴槽相は管路42および43によって混合槽10へ運ばれる。第2相は管路49によって抽出手槽回収装置46へ運ばれ、そこで第2と第3の抽出浴槽が、例えば第2抽出浴槽がジエチレンゴリコールジエチルエーテルであって、第3の抽出手槽が水であるときは、例えば温度昇温と分離法のようある種の適当な方法により分離される。分離された第2の抽出浴槽は管路43および38によって浴槽抽出装置37へ運ばれ、他方第3の抽出浴槽は管路40（a）によって浴槽抽出装置41へ運ばれる。浴槽抽出装置37から導出される織維構造物44は次質的に抽出浴槽と比較的少量の硫油のみを含有する。織維構造物44は第1のゲル織維33に比べて若干収縮

り引取られる部分的に延伸された織維57を形成するように比較的高い延伸率（例えば5:1）で延伸される。ロール58および59から、織維は第2の加熱管60を通って引取られ、それより幾分高い温度、例えば約130～約160°Cになるように加熱され、そして加熱管60中で所望のように、例えば約1.8:1の延伸率を付与するのに十分な速度で運搬されている織維引取りロール61と遊びロール62により引取られる。この第1の実施態様において製造された2回延伸織維63は引取りスプロール64により引取られる。

この実施例に記載された本発明のこの好ましい実施態様の10のプロセス工程に関して、浴槽生成工程Aは混合槽13および15中で行なわれることが分かる。押出工程Bは装置18および23によって、特に紡糸口食25を通過して行なわれる。冷却工程Cはエアギャップ27と急冷浴30中で行なわれる。抽出工程Dは浴槽抽出装置37中で行なわれる。抽出浴槽と紡糸浴槽の分離工程Eは分離機41中で行なわれる。第2と第3の抽出浴槽の分離工程Fは装置46中で行なわれる。織維洗浄工程Gは洗浄槽45中で行なわれる。洗浄浴槽と抽出浴槽の回収工程Hは洗浄浴槽と第3抽出浴槽が同じであるこの好ましい実施態様においては装置46中で行なわれる。乾燥工程Iは乾燥装置51中で行なわれる。延伸工程Jは翼型53～64中で、特に加熱管56および60中で行なわれる。しかしながら、この系のさまざまな他の部分はまた、加熱管58と60の温度よりも実質的に低い温度においてさえ、若干の延伸を運行することができることは理解されるであろう。例えば、若干の延伸（例えば2:1）が急冷浴30中で、浴槽抽出装置37中で、洗浄装置45中で、乾燥装置51中で、または浴槽抽出装置37と乾燥装置51の間に起こりうる。

実施例 6

ゲル紡糸スペクトラの織維の試料（10.2211g、硫油約7.6%）を50gのジエチルカルヒトールで、周則的に搅拌しながら50°Cにおいて30分間抽出した。この工程を2回以上繰返した。織維を次いで周囲温度（23～24°C）の水（各級浴共15分間）にて4回すすぎ、そして真空炉中、110°Cにて15分間乾燥した。乾燥織維の重量は2.4572gであった。織維中の残留油は赤外分析により0.3重量%であることが確認された。

しているだろう。織維構造物44は次いで洗浄槽45へ運ばれ、そこで第2抽出浴槽を含有する織維構造物44は第2抽出浴槽が可溶性である（第3抽出浴槽のよう）洗浄浴槽で洗浄されて構造物44から第2抽出浴槽を除去する。洗浄浴槽は好ましくは抽出浴槽の揮発性よりも小さい揮発性を有する（沸点が約100°C以下）。好ましい洗浄浴槽はメタノールおよびエタノールのような低分子量アルコール、および水である。本発明の好ましい実施態様において、洗浄浴槽は第3抽出浴槽と同じ液体である。最も好ましい洗浄浴槽は水である。

構造物44は、構造物44から第2抽出浴槽（第2抽出浴槽のものとの濃度に基づいて）の約5重量%まで、好ましくは約1重量%まで、より好ましくは約0.2重量%まで除去するのに十分な時間および程度洗浄される。好ましい実施態様においては、洗浄浴槽と第3抽出浴槽は同じであるから、洗浄浴槽と第3抽出浴槽の浴槽は管路47によって浴槽回収装置48へ運ばれ、そこで洗浄浴槽と抽出浴槽が分離される。洗浄後、洗浄浴槽と第2抽出浴槽からなる混合物は、洗浄浴槽中の第2抽出浴槽の濃度が構造物44から第2抽出浴槽を効果的に除去するには高過ぎるようになるまで、例えば管路（図示せず）のような混合の良い手段によって1回またはそれ以上作業室45に再循環させることができ、その後単位装置48に運ばれる。しかしながら、洗浄浴槽と第3抽出浴槽が相連する場合の本発明のこの実施態様においては、浴槽は洗浄浴槽／第2抽出浴槽分離室（図示せず）へ運ばれ、そこで浴槽が分離され、洗浄浴槽は洗浄槽45に、また第2抽出浴槽は例えば管路（図示せず）のようなある種の適当な手段により装置37に運ばれる。

洗浄された織維構造物50は乾燥装置51に運ばれる。乾燥装置51において、洗浄浴槽は搅拌構造物50から蒸発せしめられ、本質的に未延伸のキセロゲル織維52を形成し、スプール53により引き取られる。

スプール53の引取りが許容されるよりも遅い供給速度で延伸系統を運転することが望まれるならば、スプール53から、または複数のそのようなスプールから、織維は駆動されている供給ロール54および遊びロール55の上を越えて第1の加熱管56の中に供給される。十分な熱が管56に加えられて織維温度を約120～約140°Cにもたらす。織維は、遊びロール58と遊びロール59によ

実施例 7

ゲル紡糸スペクトラの織維の試料（10.4084g、硫油約7.6%）を50gのジエチルカルヒトールによって、各々室温にて30分間抽出した。織維を4回周囲温度の水で、各段階について15分間出す。織維を次いで真空炉中、110°Cにて15分間乾燥した。乾燥織維の重量は2.5001gであった。織維中に残った残留油は赤外分析によれば0.8重量%であった。

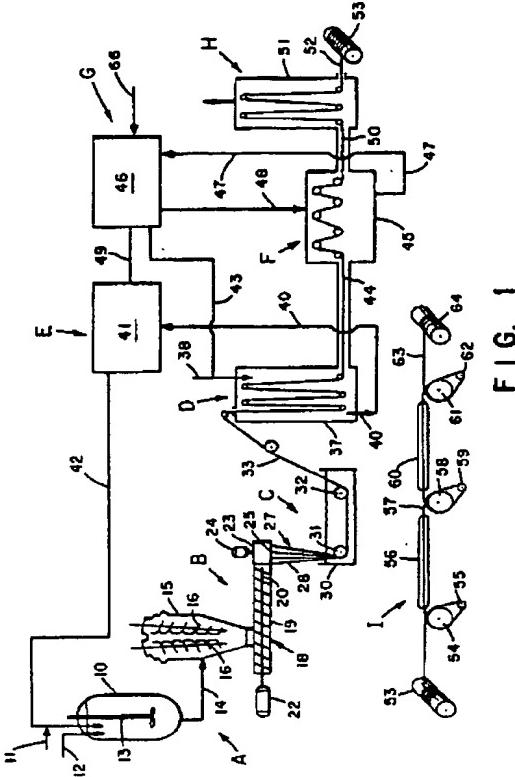


FIG. 1

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		International Application No. PCT/US 92/10571
Assigning to International Patent Classification (IPC) or to least two National Classifications and CPC		
Int.C1. 6 D01F12/04; D01F6/04		
II. FURTHER INFORMATION		
Classification Name: Hydrazine Decomposition Process*		
Classification Events:		
Int.C1. 6 D01F		
Other Information: Asterisk after classification denotes that the claims are limited to the subject described.		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of Document, If not indicated, refer application, or the relevant passage	Reference to Class No.
A	DE, B, I 052 057 (STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AKTIEBOLAG) 5 March 1959 see the whole document	1,2
A	GB,A, I 214 540 (SOCIETÀ ITALIANA RESTINE 3 May 1951 see the whole document	1,2
A	EP,A,0 064 783 (BASF AG) 2 October 1970 see page 2, line 17 - page 3, lines 29 see page 7, line 15 - page 8, line 4	5,6,9,10
A	US,A,4 334 102 (WILMOT H. DECKER ET AL.) 8 June 1982 cited in the application see the whole document	5,6,9,10
	-/-	
* General expression of cited documents; ** ** indicates referring to the present state of the art which is not considered to be relevant to the application. ** indicates that the cited document is not cited for the corresponding filing date. ** indicates that the cited document is not cited for the publication date of the document. ** indicates referring to an earlier document, i.e. indicating that the cited document is not cited for the publication date of the document. ** indicates referring to an earlier document, i.e. indicating that the cited document is not cited for the publication date of the document. ** indicates referring to an earlier document, i.e. indicating that the cited document is not cited for the publication date of the document. ** indicates referring to an earlier document, i.e. indicating that the cited document is not cited for the publication date of the document.		
IV. CERTIFICATION		
Date of the second Certificate of the Examination Report	Date of Receiving or Use International Search Report	
23 MARCH 1993	08.04.93	
Examination Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	TARRIDA TORRELL, J.B.	

International Application No. PCT/US 92/10571		
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Character of Document, If not indicated, refer application, or the relevant passage	Reference to Class No.
A	EP,A,0 064 167 (ALLIED CORPORATION) 10 November 1982 cited in the application	

Publication date in search report	Publication date	Patent Family NUMBER	Publication date
DE-B-1052057	05-04-85	DE-A- 524560 DE-B- 1124629 FR-A- 1074721 GB-A- 1061564 GB-B- 703454 NL-C- 840821 NL-B- 174886	
GB-A-1214540	02-12-70	None	
EP-A-0062789	20-10-82	DE-A- 3112661 CA-A- 1178789 JP-A- 6277428 US-A- 4414004	14-10-82 04-12-84 27-10-82 08-11-83
US-A-4334102	08-06-82	None	
EP-A-0064167	10-11-82	US-A- 4413110 AU-B- 681702 AU-A- 646553 AU-A- 675462 CA-A- 1174818 JP-A- 58005228 US-A- 4536536 US-A- 4551296	01-11-83 02-03-83 10-01-86 02-03-86 25-09-84 12-01-83 20-08-85 01-11-85

For more details about this sheet : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), JP

(72) 発明者 ベレンボーン, モ里斯・ビー
アメリカ合衆国ニュージャージー州07901,
サミット, クレスト・ドライブ 59

(72) 発明者 リット, モートン・エイチ
アメリカ合衆国オハイオ州44118, ユニバ
ーシティ・ハイツ, チャーニー・ロード
2575

(72) 発明者 ハッカー, スコット・エム
アメリカ合衆国ニューヨーク州10023, ニ
ューヨーク, ウエスト・エンド・アベニュー
150, ナンバー9エイ

(72) 発明者 ポーズ, アンジャナ
アメリカ合衆国ニュージャージー州07896,
ランドルフ, ウエスト・ハノーバー・アベ
ニュー 122